



F1000092169B

**(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT**

92169

**(45) Patentti myönnetty  
Patent meddelat 10 10 1991****(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5****B 32B 27/08, 27/34, 27/30****SUOMI-FINLAND****(FI)****Pat ntti- ja rekisterihallitus  
Pat nt- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	872100
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.05.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	12.05.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	24.11.87
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
23.05.86 JP 61-118724 P	

**(71) Hakija - Sökande**

1. Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, 9-11 Horidome-cho 1-chome, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo, Japan, (JP)

**(72) Keksijä - Uppfinnare**

1. Hisazumi, Nobuyuki, 11-14 Higashi-Manabe-machi, Tsuchiura-shi, Ibaraki-ken, Japan, (JP)  
 2. Kahara, Keisuke, 18-1, Umenobo, Joban-Shimoyunagaya-machi, Iwaki-shi, Fukushima-ken, Japan, (JP)  
 3. Matsukura, Yoshihiro, 1-1-15 Nakaoka-machi, Iwaki-shi, Fukushima-ken, Japan, (JP)

**(74) Asiamies - Ombud: Oy Borenus & Co Ab****(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning**

**Lämpökutistettavat laminaattikalvot ja menetelmä niiden valmistamiseksi  
Med värme krympbara laminatfilmer och förfarande för framställning därav**

**(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer**

FI C 79670 (B 32B 27/08), US A 4568580 (B 32B 27/34)

**(57) Tiivistelmä - Sammandrag**

Keksintö kohdistuu lämpökutistettavaan laminaattikalvoon, joka käsittää vinylideenikloridikopolymeerisydänkerroksen, kaksi polyamidipintakerrosta ja liimakerroksen sydämen ja pintakerrosten välissä. Kalvolla on erinomainen sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle, sulkuominaisuus vesihöyrylle, virumattomuusominaisuus korkeassa lämpötilassa, reikiintymättömyysominaisuus, takertuvuusominaisuus läheisesti lihaan, turvallisuus, kiertymättömyysominaisuus, virumattomuusominaisuus lämpimässä vedessä, viivästynyttä muodonpalautumista vastustava ominaisuus ja irrottumattomuusominaisuus.

Uppfinningen avser en med värme krympbar laminatfilm, som omfattar ett kärnlager av en vinylidenklorid kopolymer, två ytlager av polyamid och ett limlager mellan kärnan och ytlagren. Filmen uppvisar utmärkt ogenomsläpplighet för syrgas, ogenomsläpplighet för vattenånga, motstånd mot krypning vid hög temperatur, motstånd mot bildning av små hål, förmåga att fästa tätt vid kött, säkerhet, motstånd mot krullning, motstånd mot krypning i varmt vatten, motstånd mot senare återgång till sin tidigare form, och motstånd mot frigöring.

out. 5!



Lämpökutistettavat laminaattikalvot ja menetelmä niiden valmistamiseksi.

Med värme krympbara laminatfilmer och förfarande för framställning därav.

Keksintö kohdistuu biaksiaalisesti venytettyyn, lämpökutistettavaan laminaattikalvoon, joka käsittää sydänkerroksen vinylideenikloridikopolymeeriä, kaksi pintakerrosta polyamidia(-deja) ja liimakerrokset kummankin kahden pintakerroksen ja sydänkerroksen välissä sekä menetelmään lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi.

Liima on valittu ryhmästä, joka käsittää modifioidun kopolymerin, joka on saatu oksastamalla etyleenin ja vinyylikarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydyttymättömällä karboksyylihapolla tai sen happoanhydridillä, ja polymeerimateriaalin, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeeri metalliyhdisteellä, tai termoplastisen polyuretaanin.

Lämpökutistettavan kalvon kutistumissuhteet ovat yli 10 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan sen jälkeen, kun kalvoa on pidetty 3 sekuntia 90 °C:n ympäristössä, viivästetyn palautumisen suhteet pienempiä kuin 2 % pituussuuntaan ja leveyssuuntaan huoneenlämpötilassa ja virumissuhde pienempi kuin 20 % kalvon upottamisen jälkeen 10 sekunniksi 80 °C lämpimään veden kuormalla 1 kg/mm<sup>2</sup>.

Tähän asti lihatuotteet, kuten kinkut ja makkarat on täytetty ja/tai pakattu kestopuovipakkaukseen ja altistettu muutamasta minuutista muutama tuntiin lämpökäsittelylle lämpötilassa noin 70...95 °C ja tarjottu markkinoille.

Tärkeitä seikkoja, jotka tällaisten lihatuotteiden pakkaukseen käytettävän pakkausmateriaalin tulisi tyydyttää, ovat seuraavat:

(1) Pakkauksella täytyy olla riittävä läpäisemättömyysominaisuus kaasumaista happea vastaan sisällön pilaantumisen estämiseksi jakeluvaiheen aikana.

(2) Lihanesteen hyytelön jne. ei pitäisi saostua pakkauksen ja sisällön väliin, ja erityisesti, kun sisältö on lihatuote kuten kinkku, makkara jne. vaaditaan, että pakkaus takertuu lujasti sisältöön.

(3) Koska pakattujen elintarvikkeiden rypistynyt tai laskotettu ulkonäkö antaa vaikutelman, että tällainen elintarvike on vanhentunut tuote, ei ole toivottavaa, että pakkaus tulee rypistyneeksi.

(4) Pakkaus ei saisi rikkoontua eikä muuttaa muotoaan sylinterimäisestä muodosta paineen vaikutuksesta täyttöaikana (yleensä  $0,2...0,5 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ ) ja sisällön laajenemisesta aiheutuvan paineen vaikutuksesta lämpökäsittelyn aikana. Siten pakkaukselta vaaditaan virumattomuusominaisuutta korkeassa lämpötilassa. Esimerkiksi vaaditaan, että pakkaus ei muuta muotoa ainakaan kuormalla  $0,2...0,3 \text{ kg/mm}^2$  lämpökäsittelyaikana lämpötilassa  $70...95 \text{ }^\circ\text{C}$ .

(5) On toivottavaa, että pakkauksella on riittävä taipuisuus, ettei siihen tule pieniä reikiä täyttöaikana.

Edellä oleviin vaatimuksiin vastaamiseksi, vaikka venyttämätön yksikerroksinen pakkaus, joka käsittää homopolyamidia (nailon 11 ja 12) ja koekstrudoitu kaksikerrospakkaus, jossa on homopolyamidisisäkerros ja nailon 6 -ulkokerros, ovat jo olleet yleisesti tunnettuja, nämä pakkaukset ovat taipuvaisia muuttamaan muotoaan täyttöpaineen vaikutuksesta ja koska ne ovat venyttämättömiä kalvoja, ryppyjä kehittyä merkittävästi jäähdytysaikana lämpökäsittelyn jälkeen.

Toisaalta lämpökutistettava pakkaus, joka käsittää polyamidia

tai polyamidin ja polyolefiinin seoksen, on ehdotettu kuulutetussa JP-patenttihakemuksessa (KOKAI) 55-74744/1980 ja siinä on osoitettu, että pakkauksen muodonmuutos ja ryppyjen kehittyminen pakkaukseen on estetty. Sen lisäksi pakkaus, joka käsittää termoplastista polyesteriä (esimerkiksi polyetyleenitereftalaattia) on myös tunnettu. Kuitenkin, koska edellä mainituilla pakkauksilla ei ole riittävää läpäisemättömyyttä kaasumaiselle hapelle ja vesihöyrylle, niillä on yhteinen heikkous, että varastointiajanjakso elintarvikkeille väistämättömästi lyhenee. Sitä paitsi haittana on se, että polyestereipakkaus ei takerru lujasti ja läheisesti sisältöön, kuten kinkkuun, makkaraan jne.

Vaikka pakkausta, joka käsittää vinylideenikloridikopolymeeriä, jolla on sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle ja vesihöyrylle, on jo laajasti käytetty markkinoilla, ei kuitenkaan ainoastaan näiden pakkausten läheisen takertumisen määrä kinkkuun ja makkaraan ole riittämätön, vaan myös näiden pakkausten sylinterimäiset muodot muuttavat joskus muotoaan niiden omapainojen johdosta lämpökäsittelyaikana, kun pakkausten koko on suuri, ja huomio kiinnittyy myös riittämättömyyksiin niiden virumattomuusominaisuudessa korkeassa lämpötilassa. Sen lisäksi pakkauksiin on taipumus muodostua hyvin pieniä reikiä täytöaikana ja sen mukaisesti on vaadittu parannuksia näihin ominaisuuksiin.

Näiden heikkouksien ratkaisemiseksi on kuulutetuissa JP-patenttihakemuksissa (KOKAI) 59-79753/1984 ja 59-174350/1984 sekä US-patenttijulkaisussa 4 112 181 ehdotettu lämpökutistettava laminaattikalvo, joka käsittää vinylideenikloridin ja polyolefiinin ja/tai polyamidin kopolymeerin.

Kuitenkin kuulutetuissa JP-patenttihakemuksissa (KOKAI) 59-79753 ja 59-174350/1984 esitetyillä kalvoilla on taipumus olla kiertyneitä ja helposti kehittää ei-toivottuja muodonmuutoksia, kuten viivästynyt palautuminen ja virumia lämpimässä vedessä, eikä siten voida sanoa, että kalvoilla on riittävä

mittapysyvyys. Sitä paitsi US-patenttijulkaisussa 4 112 181 esitetyillä kalvoilla adheesiokerrosten välillä ovat heikkoukset ja sen mukaisesti laminaattikalvolla on heikkoutena irtautuminen kerrosten välistä. Heikkouksien välttämiseksi käytetään liimakerroksia sydänkerroksen kopolymerin kiinnittämiseksi lujasti molempien pintakerrosten polyamidiin. Liimana ovat tunnettuja etyleenin ja vinyylisetaatin kopolymerin ja etyleenin ja akryylihapon kopolymerin seos (viittaus kuulutettuun JP-patenttihakemukseen (KOKAI) 49-41476/1974) sekä etyleenin ja vinyylisetaatin kopolymerin ja etyleenin ja etyyliakrylaatin kopolymerin seos (viittaus kuulutettuun JP-patenttihakemukseen (KOKAI) 51-119075/1976).

Kuitenkin menetelmä lämpökutistettavan kalvon valmistamiseksi biaksiaalisesti venyttämällä koekstrudoitua laminaattikalvoa, kuten tässä keksinnössä, edellyttää erinomaista adheesiokerrosten välillä irrottumisvoimaa vastaan venytysaikana ja on toivottavaa, että liimakerrokset ovat lämmönkestäviä lämpökäsittelylämpötila-alueella (tavallisesti muutamasta minuutista muutama tuntiin 70...95 °C:ssa) irtautumisen estämiseksi käsittelyssä.

Tavanomaisella liimalla ei ole saavutettu riittävän tyydyttäviä tuloksia lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistuksessa, joka on tämän keksinnön kohteena. Sitä paitsi yksittäisen kalvon, laminaattikalvon tai -levyn, joka käsittää polyamidia, tavanomaisen venytyksen tapauksessa äärimmäisen korkea tekniikka on välttämätöntä, koska polyamidissa on vetysidoksia.

Yleisesti, biaksiaalisesti venytetyn yksittäisen tai laminaattipolyamidikalvon valmistamiseksi, T-suuttimesta tasomuodossa suulakepuristettu kalvo venytetään biaksiaalisesti pingoituskehys-systeemillä. Kuitenkin kalvon valmistamiseksi kinkkujen ja makkaroiden täyttämiseen ja/tai pakkaamiseen, on toivottavaa suulakepuristaa kalvo letkumuodossa. Vaikka kalvo, joka on suulakepuristettu letkumuodossa venytetään yleisesti kaasulla

täyttämällä, koska suuri venytysvoima on välttämätön, kun käytetään polyamidikalvoa, kaasutäyttösysteemillä saatu polyamidikalvo on helposti epätasainen paksuudeltaan ja on ollut vaikea valmistaa teollisesti ja tehokkaasti tasaisen paksuuden omaavaa kalvoa. Lisäksi on osoitettu, että adheesio kerrosten välillä tulee heikoksi, kun laminaattikalvoa venytetään.

Ottamalla huomioon edellä mainitun tilanteen, ko. keksijät ovat työskennelleet lämpökutistettavien laminaattikalvojen aikaansaamiseksi, joissa ei esiinny tavanomaisen kalvon puutteita ja jotka ovat sopivia elintarvikkeiden pakkaamiseen, ja ovat havainneet, että koekstrudoimalla vinylideenikloridin kopolymeeriä sydänkerroksena, polyamidihartsia kahtena pintakerroksena ja liimaa liimakerroksina kumpienkin muiden kerrosten välissä, ja biaksiaalisesti venyttämällä koekstrudoitu kalvo määrätyissä olosuhteissa, on saatavissa lämpökutistettava laminaattikalvo, jolla on erinomainen sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle, sulkuominaisuus vesihöyrylle, virumattomuusominaisuus korkeassa lämpötilassa, reikiintymättömyysominaisuus, ominaisuus takertua läheisesti lihaan, hygieeninen ominaisuus, kiertymättömyysominaisuus, virumattomuusominaisuus lämpimässä vedessä, viivästynyttä muodonpalautumista vastustava ominaisuus sekä kerrosten irrottumattomuusominaisuus. Sopiva liima on valittu ryhmästä, joka käsittää modifioidun kopolymeerin, joka on saatu oksastamalla etyleenin ja vinyylkarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon tai sen happoanhydridin kanssa, ja polymeerimateriaalin, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeeri metalliyhdisteellä, tai termoplastisen polyuretaanin. Välttämättömät biaksiaalisen venytyksen olosuhteet ovat (1) koekstrudoidun kalvon jäähtytys nopeasti lämpötilaan, joka on alempi kuin polyamidin lasisiirtymälämpötila (mikäli käytetään kahta erilaista polyamidia, alempi lasisiirtymälämpötila näistä kahdesta) ja ei ole alempi kuin 30 °C siirtymälämpötilasta; (2) vinylideenikloridikopolymeerin saattaminen amorfiseen tilaan; (3) molempien polyamidipinta-

kerrosten saattaminen absorboimaan vettä 1...5 paino-%; (4) kalvon biaksiaalinen venyttäminen lämpötilassa 60...100 °C; ja (5) venytetyn kalvon lämpökäsittely enemmän kuin 2 sekuntia 70...100 °C:ssa samalla kun saatetaan polyamidin ulompi pintakerros absorboimaan vettä 2...7 % siten kutistamalla kalvoa 1...15 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan.

Näihin havaintoihin perustuen ko. keksijät ovat päätyneet tähän keksintöön.

#### Keksinnön yhteenveto

Keksinnön tarkoituksena on tarjota lämpökutistettava laminaattikalvo, jossa ei ole tavanomaisen kalvon puutteita ja joka on sopiva elintarvikkeiden pakkaamiseen.

Yksityiskohtaisemmin, keksinnön tarkoituksena on tarjota lämpökutistettava laminaattikalvo, jolla on erinomainen sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle, sulkuominaisuus vesihöyrylle, virumattomuusominaisuus korkeassa lämpötilassa, reikiintymättömyysominaisuus, ominaisuus takertua läheisesti lihaan, hygieeninen ominaisuus, kiertymättömyysominaisuus, virumattomuusominaisuus lämpimässä vedessä, viivästynyttä kutistumista vastustava ominaisuus sekä kerrosten irrottumattomuusominaisuus.

Lisäksi tämän keksinnön tarkoituksena on tarjota lämpökutistettava laminaattikalvo, jolla on vinylideenikloridikopolymeerisydänkerros, kaksi polyamidipintakerrosta sekä määrätty liimakerros kummankin kahdesta pintakerroksesta ja sydänkerroksen välillä.

Vielä lisäksi, keksinnön tarkoituksena on tarjota teollisesti edullinen menetelmä lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi, joka kalvo sopii edellä mainittuihin tarkoituksiin.



Oheen liitettyssä piirroksessa kuvio 1 esittää lämpökutistettava laminaattikalvon valmistusprosessin suunnitelman keksinnön mukaisesti ja 1 on pyörösuutin, 2 on suihkurengas, 3, 4, 5, 7, 8, 9 ja 10 ovat kitkarullia, 6 on vesihaude, 11 on ekstruuderi, 21, 22 ja 23 ovat kalvoja ja 24 on kiinnirullain.

Keksinnön tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista.

Keksintö kohdistuu lämpökutistettavaan laminaattikalvoon, joka käsittää vinylideenikloridikopolymeeristä tehdyn sydänkerroksen, kaksi polyamidista tehtyä pintakerrosta ja liimakerroksen kummankin näiden kahden pintakerroksen ja sydänkerroksen välissä sekä menetelmän lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi. Liimakerros on tehty liimasta, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu modifioidusta kopolymeeristä, joka on saatu oksastamalla etyleenin ja vinyylkarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydyttymättömällä karboksyylihapolla tai sen happoanhydridillä, ja polymeerimateriaalista, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeeri metalliyhdisteellä, tai termoplastisesta polyuretaanista. Lämpökutistettava laminaattikalvo osoittaa kutistumissuhdetta, joka ei ole pienempi kuin 10 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan sen jälkeen, kun kalvoa on pidetty 3 sekuntia ilmakehässä 90 °C, viivästyneen elastisen muodonpaltautumisen suhdetta, joka ei ole suurempi kuin 2 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan huoneenlämpötilassa ja virumissuhdetta, joka ei ole suurempi kuin 20 % sen jälkeen, kun kalvo on upotettu 10 sekunniksi 80 °C lämpimään veteen kuormalla 1 kg/mm.

Vinylideenikloridikopolymeeri, jota käytetään sydänkerroksen materiaalina tämän keksinnön mukaisesti on kopolymeeri, joka koostuu pääasiassa vinylideenikloridista ja edullisesti kopolymeeristä, joka koostuu 65...95 paino-%:sta vinylideenikloridista ja 35...5 paino-%:sta vähintään yhtä komonomeeria, joka on

kopolymeroitavissa vinylideenikloridin kanssa. Komonomeerina, joka on kopolymeroitavissa vinylideenikloridin kanssa voidaan mainita esimerkiksi monomeeri, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu vinyylikloridista, akrylonitriilistä, akryylihapon alkyyliestereistä (alkyyliiryhmän hiiliatomien lukumäärän ollessa 1...18), metakryylihapon alkyyliestereistä (alkyyliiryhmän hiiliatomien lukumäärän ollessa 1...18), akryylihaposta ja metakryylihaposta.

Kun vinylideenikloridin määrä on pienempi kuin 65 paino-%, kopolymeeri on kumimainen tavanomaisessa lämpötilassa ja on mahdotonta saada minkäänlaisia stabiilin muodon omaavia muototuotteita ja kun vinylideenikloridin määrä on suurempi kuin 95 paino-%, kopolymerin sulamispiste on liian korkea ja kopolymeeri on taipuvainen hajoamaan termisesti. Näin ollen stabiilin sulaekstruusion suorittaminen on vaikeaa.

Vinylideenikloridin kopolymeeri voi sisältää, kun tilanne vaatii, pienen määrän pehmittimiä, stabilisaattoreita ja muita lisäaineita. Nämä lisäaineet ovat julkisesti tunnettuja alan ammattilaisten keskuudessa. Edustavina pehmittiminä tai stabilisaattoreina, joita käytetään vinylideenikloridikopolymerissä, voidaan mainita dioktyylisebasaatti, dibutyylisebasaatti, asetyylitributyylisitraatti tai epoksoitu soijaöljy.

Keksinnön mukaisen vinylideenikloridikopolymerikerroksen paksuus on edullisesti 3...30  $\mu\text{m}$ . Kun paksuus on alle 3  $\mu\text{m}$ , on vaikea säilyttää kalvon sulkuominaisuus kaasumaista happea ja vesihöyryä vastaan, mikä on yksi keksinnön tarkoituksista. Toisaalta, kun paksuus on yli 30  $\mu\text{m}$ , on vaikea estää murtumien syntymistä alhaisen lämpötilan haurauden johdosta ja hyvin pienien reikien syntymistä vielä silloinkin, kun sitä suojataan biaksiaalisesti venytetyillä kahdella polyamidista valmistetulla pintakerroksella.

Polyamidin esimerkkeinä voidaan mainita nailon-6, nailon-7, nailon-8, nailon-10, nailon-11, nailon-12, nailon 6-6, nai-

lon 6-10, nailon 6-12, nailon 6-66, niiden seokset ja edellä lueteltujen nailonmonomeerien kopolymeerit. Lisäksi polyamidiin voidaan lisätä etyleenisarjan polymeeriä, kuten polyetyleeniiä, ionomeeria jne. tai vinyylialkoholisarjan polymeeriä, kuten saippuoitua etyleenin ja vinyyliasetaatin kopolymeeriiä jne. määränä, joka ei ylitä 50 paino-% polyamidin määrästä.

Sekä koekstruusiossa suuttimen sisällä tapahtuvan sulakerrostumisen prosessoitavuuden kannalta että venytysvaiheen toimivuuden kannalta, polyamidin sulaviskositeetti mitattuna KOKA-tyyppisellä virtauskoelaitteella on edullisesti  $5 \times 10^3 \dots 50 \times 10^3$  poisia leikkausnopeudella  $100 \text{ s}^{-1}$  samassa lämpötilassa kuin suulakepuristuslämpötila ja erityisesti sulaviskositeetti  $10 \times 10^3 \dots 20 \times 10^3$  poisia on edullisin.

Toisaalta suuri venytysvoima on laminaattikalvon biaksiaalisen venyttämisen tapauksessa välttämätön polyamidia käytettäessä ja laminaattikalvon itse täytyy kestää venytys venyttämisen aikana. Lisäksi laminaattikalvon on välttämättä kestettävä painetta, kun elintarviketta täytetään pakkaukseen, ja säilytettävä virumattomuusominaisuus lämpökäsittelyä vastaan (muutamasta minuutista muutamiin tunteihin  $70 \dots 95 \text{ }^\circ\text{C}$ :ssa). Päättellen näistä vaatimuksista, on edullista käyttää kalvoa, jossa polyamidikerroksen paksuus on  $5 \dots 50 \text{ }\mu\text{m}$ , edullisemmin  $10 \dots 40 \text{ }\mu\text{m}$ . Lisäksi on välttämätöntä järjestää polyamidikerros sisäpintakerrokseksi tässä keksinnössä, sillä polyamidikerroksella on öljynkestävyys, se on vaivoin elintarvikkeiden sisältämien rasvojen turvotettavissa ja takertuu läheisesti ja tiukasti sisältöihin, kuten kinkkuihin ja makkaroihin.

Kahden pintakerroksen polyamidit voivat lisäksi olla samaa tai toisistaan eroavia ja jälkimmäisessä tapauksessa jompaakumpaa polyamidia voidaan käyttää sisäpintakerrokseen hyvän adheesion saavuttamiseksi sisältöihin.

Koskien liimaa, kun koekstrudoitu laminaattikalvo venytetään lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi, kuten

tässä keksinnössä, on välttämätöntä, että kalvolla on erinomaiset adheesiot kerrosten välissä kerrosten irrottumisvoiman vastustamiseksi venytysaikana ja liiman pitäisi olla lämmönkestävää lämpökäsittelyolosuhteissa (muutamista minuuteista muutamiin tunteihin 70...95 °C:ssa) irrottumisen estämiseksi käsittelyn aikana.

Tässä keksinnössä liima voidaan saada täyttämään edellä mainitut vaatimukset käyttämällä modifioitua kopolymeeriä, joka on saatu oksastamalla etyleenin ja vinyylikarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydyttymättömällä karboksyylihapolla tai sen happoanhydridillä, ja polymeerimateriaalia, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeeri metalliyhdisteellä, tai termoplastista polyuretaania.

Etyleenin kanssa kopolymeroitavissa olevana monomeerina käytetään vinyyliasetaatia tai vinyylipropionaattia ja akryyliesterinä käytetään edullisesti (C<sub>1</sub>...C<sub>8</sub>)-alkyyliakrylaattia.

Kuten on selitetty, tässä keksinnössä liimana käytetty polymeeri on polymeeri, joka on saatu happomodifioimalla etyleenin ja vinyyliesterin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydyttymättömällä karboksyylihapolla, kuten akryylihapolla, metakryylihapolla, maleiinihapolla, fumaarihapolla jne. tai sen anhydridillä, kuten maleiinihappoanhydridillä jne. Tässä selitetty "happomodifiointi" tarkoittaa vaihetta, jossa tyydyttymätön karboksyylihapo liitetään kopolymeeriin oksapolymerointireaktiolla jne.

Lisäksi, keksinnön mukaisena liimana käytetään polymeeriä, joka on saatu modifioimalla happomodifioitua polymeeriä metalliyhdisteellä, edullisesti alkalimetallisuolalla, alkalimetallioksidilla, maa-alkalimetallisuolalla tai maa-alkalimetallioksidilla. Tässä selitetty "metallimodifiointi" tarkoittaa tässä vaihetta, jossa metalli liitetään polymeeriin neutralointireaktiolla jne.

Tyydyttymättömän karboksyylihapon määrä happomodifioidussa kopolymeerissä on edullisesti 0,01...10 paino-%, ja metallimodifioidun polymeerin määrä on edullisesti 0,02...10 mol-% siinä olevaan happoryhmään nähden.

Keksinnön mukaisesti käytettynä termoplastisena polyuretaanina käytetään lineaarista polyuretaanielastomeeria, joka voidaan prosessoida tavanomaisella muovausmenetelmällä. Yleensä käytetään polyuretaania, joka saadaan saattamalla lineaarinen hydroksyyli-ryhmän(-miä) sisältävä yhdiste, kuten dihydroksi(polyetyleenidipaatti), dihydroksi(polybutyleenidipaatti), dihydroksi(polyheksametyleenidipaatti), polytetrametyleenieetteriglykoli, dihydroksipolykaprolaktone ja orgaaninen di-isosyanaatti reaktioon yleisesti tunnetuilla menetelmillä. Molekyyliketjua pidentävänä aineena voidaan käyttää 1,4-butyleeniglykolia, paraksyleeniglykolia, bis( $\beta$ -hydroksietoksi)bentseeniä jne.

Orgaanisena di-isosyanaattina käytetään edullisesti esimerkiksi difenyyylimetaani 4,4'-di-isosyanaattia, 1,6-heksametyleenidi-isosyanaattia ja tolueenidi-isosyanaattia.

Termoplastisena polyuretaanina ovat tunnettuja ne, joiden rekisteröity kaupp nimi on PARAPLENE.

Liimakerroksen paksuus on 1  $\mu\text{m}$ :stä alle 5  $\mu\text{m}$ :iin ja edullisesti 1,5...4  $\mu\text{m}$ . Tapauksessa, jossa paksuus on alle 1  $\mu\text{m}$ , liimakerros ei pysty osoittamaan sopivaa adheesiota.

Kun keksinnön mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo on biaksiaalisesti venytetty laminaattikalvo, kuumentamalla kalvoa sisällön täyttämisen jälkeen kalvo kutistuu tarkoituksen mukaisesti ja näin ollen kalvo takertuu läheisesti lihatuotteeseen, joka on täytetty pakkaukseen osoittamatta mitään rypistynyttä ja laskostunutta ulkonäköä.

Keksinnön mukaisen lämpökutistettavan laminaattikalvon kutistumissuhde, kun kalvoa kuumennetaan 3 sekunnin ajan 90 °C:ssa jännittämättömässä tilassa, ei ole pienempi kuin 10 % sekä pituussuuntaan (L) että leveyssuuntaan (T) ja viivästyneen muodonpalautumisen suhde huoneenlämpötilassa ei ole suurempi kuin 2 %, edullisesti ei suurempi kuin 1 % sekä L-suunnassa että T-suunnassa. Kalvon virumissuhde ei ole suurempi kuin 20 %, edullisesti ei suurempi kuin 15 % sen jälkeen, kun kalvo on upotettu 10 sekunniksi 80 °C lämpimään veteen kuormalla 1 kg/mm<sup>2</sup>.

Lämpökutistettava kalvo elintarviketuotteiden pakkaamiseen, erityisesti kinkkujen, makkaroiden jne. täyttämiseen ja/tai pakkaamiseen suulakepuristetaan edullisesti letkumuodossa ja suulakepuristettu kalvoletku venytetään yleisesti kaasutäyttösystemillä.

Koska suuri venytysvoima on välttämätön venytettäessä suulakepuristettua kalvoa, kun kalvo on laminaattikalvo, jossa polyamidia käytetään kuten tässä keksinnössä, on tällä systemillä vaikea saavuttaa paksuudeltaan tasaista venytettyä kalvoa.

Keksinnön mukainen menetelmä on menetelmä lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseen, joka on erinomainen elintarviketuotteiden pakkaamisessa ja äärimmäisen pieni paksuusvaihtelultaan, mikä tulos on saavutettu parantamalla tavanomaisen polyamidia sisältävän lämpökutistettavan laminaattikalvon puutteita.

Käyttämällä kolmea tai neljää suulakepuristinta, sydänkerroksen kopolymeeri, kahden pintakerroksen samat tai erilaiset polyamidit ja liimakerroksen liima kummankin kahden pintakerroksen ja sydänkerroksen välissä sulatetaan ja laminoidaan ja koekstrudoidaan sitten letkumuodossa.

Sen jälkeen, kun koekstrudoitu kalvoletku on nopeasti jäädytetty lämpötilaan, joka ei ole korkeampi kuin polyamidien

alempi lasisiirtymälämpötila ja ei 30 °C alempi kuin alempi siirtymälämpötila, siten pitäen vinylideenikloridikopolymeeri amorfisessa tilassa, vettä tai talkin vesisuspensiota sisällytetään kalvoletkuun ja kalvoletku pidetään 2...10 sekuntia sellaisenaan. Sen jälkeen käsitelty kalvoletku upotetaan 2...10 sekunniksi, edullisesti 3...4 sekunniksi 60...100 °C:n, edullisesti 70...90 °C:n, lämpimään veteen siten säätäen kahden pintakerroksen polyamidien absorboiman veden määräksi 1...5 paino-%, edullisesti 2...3 paino-%. Käsitelty kalvoletku venytetään biaksiaalisesti sisään suljetulla ilmalla 1,5...4 kertaiseksi, edullisesti 2...3,5 kertaiseksi pituussuuntaan ja 1,5...5 kertaiseksi, edullisesti 3...4 kertaiseksi leveyssuuntaan lämpötilassa 60...100 °C käyttäen kaasutäyttösystemiä.

Tässä tapauksessa on välttämätöntä, että absorboituneen veden määrä kummankin kahden pintakerroksen polyamidissa on välillä 1...5 paino-%, ja kun absorboituneen veden määrä vähintään yhdessä polyamidikerroksessa on pienempi kuin 1 paino-%, biaksiaalisesti venytetty laminaattikalvo tulee merkittävästi kierteiseksi ja viivästyneen muodonpalautumisen suhde ja myös sen virumissuhde ovat merkittävästi suurempia johtaen huonoon mittapysyvyyteen.

Toisaalta, kun absorboituneen veden määrä ainakin yhdessä polyamidikerroksista on yli 5 paino-%, orientaatiovaikutus tulee heikoksi ja on mahdotonta saada keksinnön mukaista lämpökutistettavaa laminaattikalvoa.

Seuraavaksi ilmaa suljetaan jälleen venytetyn kalvoletkun sisälle ja kalvoletku altistetaan lämpökäsittelyyn vähintään 2 sekunniksi, edullisesti vähintään 5 sekunniksi lämpötilassa 70...100 °C, samalla kun ruiskutetaan höyryä tai kuumaa vettä kalvoletkun ulkopuolelle ulkopintakerroksen polyamidin saamiseksi absorboimaan vettä määrän 2...7 paino-%, edullisesti 4...5 paino-%, siten saamalla kalvo kutistumaan 1...15 %,

edullisesti 2...10 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan. Näin ollen saadaan keksinnön mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo.

Mikäli lämpökäsittelyn tuottamaa kutistumaa ei aikaansaada, on vaikeaa pitää tuotteen virumissuhde pienempänä kuin 20 % lämpimässä vedessä. Lisäksi, jos lämpökäsittely suoritetaan edellä esitetyistä olosuhteista poikkeavissa olosuhteissa, on mahdollonta saada keksinnön mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo, koska ei-toivotut muodonmuutokset, kuten kiertymät, viivästynyt muodonpalautuminen, viruminen lämpimässä vedessä jne. tulevat suuremmiksi.

Seuraavassa esimerkki tämän keksinnön mukaisesta menetelmästä lämpökutistettavan laminaattikalvon tuottamiseksi selitetään oheiseen piirustukseen viitaten.

Oheistetun piirustuksen kuvio 1 esittää menetelmän koko järjestelyn tämän keksinnön mukaisen lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseen.

Kuviossa 1 putkimainen suulakepuristimella (11) (vaikka käytetään kolmea tai neljää suulakepuristinta, ainoastaan yksi on esitetty) pyörösuuttimen (1) läpi suulakepuristettu viisikerroskalvo (21) jäädytetään nopeasti lämpötilaan, joka ei ole korkeampi kuin alempi polyamidien lasisiirtymälämpötila ja ei ole alempi kuin 30 °C siirtymäpisteestä, suihkuttamalla vettä, jonka lämpötila on 10...50 °C, edullisesti 20...30 °C kalvoletkuun suihkurenkaasta (2), joka asennetaan pyörösuuttimen (1) huulen jälkeen ja vedetään sitten puristusteloilla (3).

Sitten vettä tai talkin vesisuspensiota suljetaan kalvoletkun sisälle puristustelaparin (4 ja 5) välissä ja sitten käsitelty kalvoletku upotetaan vesihauteeseen (6) siten saaden kahden pintakerroksen polyamidit absorboimaan vettä. Sisään suljettu



ilma venyttää biaksiaalisesti kalvoletkun, joka on absorboinut vettä, puristustelaparin (7 ja 8) välissä.

Ilmaa suljetaan jälleen käsiteltyyn kalvoletkuun seuraavan puristustelaparin (9 ja 10) välissä ja suihkutetaan höyryä tai vettä kalvoletkuun siten suorittaen lämpökäsittely samalla kun saadaan uloimman kerroksen polyamidi absorboimaan vettä. Tänä aikana on edullista saattaa vastaanottopuolen puristustelosten (10) nopeus 1...3 % hitaammaksi kuin lähetyspuolen puristustelosten (9) nopeus ja on edullista säätää sisään suljetun ilman paine siten, että kalvon taitettu leveys vähenee 5...15 % ennen ja jälkeen lämpökäsittelyn.

Lämpökäsitelty kalvo kierretään kiinnirullaimen (24) ympärille keksinnön mukaisen lämpökutistettavan laminaattikalvon saamiseksi.

Keksintö selitetään yksityiskohtaisemmin viitaten seuraaviin ei-rajoittaviin esimerkkeihin.

#### ESIMERKKI 1

Kopolymeriyhdiste (A) ja kaksi polymeeriä (B ja C) suulakepuristettiin erikseen kolmella suulakepuristimella ja suulakepuristettu polymeeri (B ja C) haarautettiin kahteen putkilinjaan. Suulakepuristetut ja käsitellyt sulat polymeerit johdettiin pyörösuuttimeen sulalaminoimiseksi järjestyksessä C/B/A/B/C sisemmästä kerroksesta ulompaan kerrokseen putkimaisessa tilassa.

Kopolymeriyhdiste (A):

100 paino-osaa vinylideenikloridin ja vinylylikloridin välistä kopolymeriä (83/17 painon mukaan)

1 paino-osa bibutyylisebasaattia ja

2 paino-osaa epoksoitua soijaöljyä

Polymeeri (B):

Maleiinihappoanhydridiä etyleenin ja etyyliakrylaatin kopolymeeriin (etyyliakrylaatin pitoisuuden ollessa 15 paino-%) oksastamalla saatu polymeeri modifioitiin  $\text{MgCO}_3$ :lla. Polymerin (B) sulaindeksi oli 6 g/10 min. Maleiinihappoanhydridin määrä oksastetussa polymeerissä oli 0,5 paino-% ja Mg-määrä polymeerissä (B) oli 0,4 paino-%.

Polymeeri (C):

Polyamidi, nailon 6-66, valmistaja TORAY Co., Ltd., symboli CM-6041 X, jonka sulamispiste on 200 °C, kiteytymislämpötila 150 °C, lasisiirtymäpiste 46 °C ja sulaviskositeetti  $1,7 \times 10^4$  poisia 220 °C:ssa.

Sulan kalvoletkun hartsin lämpötila pyörösuuttimen ulostulossa oli 230 °C.

Suulakepuristettu kalvoletku jäähdytettiin nopeasti suihkuttamalla 20 °C vettä suihkurenkaasta (2) sulan kalvoletkun ulkopuolelle ja jäähdytetty kalvoletku taitettiin puristusteloilla (3) viisikerroksiseksi kalvoletkuksi, jonka taitettu leveys oli 33 mm ja paksuus 450  $\mu\text{m}$ .

Tämän jälkeen kalvoletkun sisään suljettiin noin 200 ml talkin 35 % vesisuspensiota puristustelaparin (4 ja 5) välissä, ja käsiteltyä kalvoletkua kuumennettiin 3 sekuntia 80 °C vesihauhteessa kahden polyamidikerroksen saamiseksi absorboimaan vettä.

Seuraavassa kohdassa kalvoletku venytettiin biaksiaalisesti ilmanpaineella 3 kertaiseksi pituussuuntaan ja 3,4 kertaiseksi leveyssuuntaan samanaikaisesti puristustelaparin (7 ja 8) välissä.

Venytysvaiheen aikana sekä sisä- että ulkopintakerrosten poly-

amidi sisältää noin 2 paino-% vettä.

Ilman sulkemisen jälkeen biaksiaalisesti venytettyyn kalvoon puristustelaparin (9 ja 10) välissä kalvo saatettiin lämpökäsittelyyn 5 sekunniksi kuumentamalla höyryllä putken ulkopuolelta 98 °C:ssa. Tässä pisteessä ulkopintakerroksen polyamidin vesiabsorptiosuhde oli 4,5 %. Lisäksi, vastaanottopuolen puristustelojen (10) nopeus oli 2 % hitaampi kuin lähetyspuolen puristustelojen (9) nopeus, ja sisään suljetun ilman paine säädettiin siten, että lämpökäsitellyn kalvoletkun taitettu leveys aleni 9 % ennen ja jälkeen lämpökäsittelyn.

Lämpökäsittelyn jälkeen biaksiaalisesti venytetty viisikerroskalvo rullattiin tavanomaisella menetelmällä.

Saadun biaksiaalisesti venytetyn viisikerroskalvon taitettu leveys oli 102 mm ja paksuudet seuraavat.

Sisemmän pintakerroksen puolelta, C-kerros = 10  $\mu\text{m}$ , B-kerros = 3,5  $\mu\text{m}$ , A-kerros = 8  $\mu\text{m}$ , B-kerros = 3,5  $\mu\text{m}$  ja C-kerros = 20  $\mu\text{m}$ . Kalvon kokonaispaksuus oli 45  $\mu\text{m}$ .

Esimerkissä 1 saadusta kalvosta ja molemmasta päästä "crip"-pakatusta pakkauksesta mitattiin kukin kalvon ominaisuuksista vastaavilla taulukossa 1 esitetyillä menetelmillä ja tulokset on esitetty taulukossa 2.

## Taulukko (1)

Mittauskohde	Mittausmenetelmä
Kutistumissuhde	Rullatusta kalvosta mittoihin 10 cm x 10 cm leikatuille 20 palalle, testi suoritetaan kuumentamalla kalvopalaa 3 sekuntia 90 °C:ssa venyttämättömässä tilassa. Palasten keskimääräiset kutistumissuhteet alkuperäiseen pituuteen verrattuna kelaussuunnassa ja poikkisuunnassa otetaan kutistumissuhteiksi.
Sisäkerroksen adheesio	Polyamidikerroksen ja vinylideenikloridikopolymeerikerroksen adheesio leveydeltään 20 mm oleville komposiittikalvon "ode"-paperin kaltaisille palasille mitataan T(180 °C)-irrotusmenetelmällä käyttäen TENSILON <sup>®</sup> -testeriä (vetolujuutta mittaava laite, valmistaja TOYO-SEIKI Co.)
Sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle (P-O <sub>2</sub> )	Ominaisuutta esittää kalvopalan läpi olosuhteissa 30 °C ja RH 100 % tunkeutunut kaasumaisen hapen määrä.
Sulkuominaisuus vesihöyrylle (WVTR)	Ominaisuutta esittää kalvopalan läpi olosuhteissa 40 °C ja RH 95 % tunkeutunut vesihöyryn määrä.

Kylmänkestävyys  
(pienien reikien  
lukumäärä)

Kalvopakkauksen kokoonpuristamisen jälkeen 10 m:n pituudesta 1 m:n pituuteen samalla, kun tehdään kalvopakkaukseen ryppyjä ilmakehässä 5 °C, kalvopakkauksen toinen pää suljetaan tiukasti ja 0,3 kg/cm<sup>2</sup>G ilmaa puhalletaan kalvopakkaukseen alkuperäisen pituuden palauttamiseksi. Sen jälkeen käsitelty kalvopakkaus upotetaan veteen tavanomaisessa lämpötilassa ja mitataan kalvopakkaukseen muodostuneiden pieneiden reikien lukumäärä.

Ryömysuhde

"Ode"-paperin kaltainen pala kalvoa, jonka leveys on 20 mm, upotetaan lämpimään veteen 80 °C:ssa 10 sekunniksi samalla ripustaen palaan kuorma, joka vastaa 1 kg/mm<sup>2</sup>. Kalvopalan nopean jäähdyttämisen jälkeen kuorma poistetaan ja virumissuhdetta (%) esittää palan venymissuhde verrattuna sen alkuperäiseen pituuteen.

Viivästyneen  
muodonpalautumisen  
suhde

Kalvoa, joka on kierretty rullamuotoon, aukirullataan noin 1 m, ja kalvon aukirullatun palan pituus ja leveys mitataan tarkasti. Sen jälkeen, kun kalvopala on riiputettu viikon huoneessa olosuhteissa 25 °C ja RH 65 % palan yksi kulma kiinnitetty, käsitelty pala otetaan ulos huoneesta ja sen pituus ja leveys mitataan tarkasti. Viivästyneen muodonpalautumisen suhde esittää dimensiomuutoksen suhdetta.

## Kiertymisaste

Kalvoletkun toinen pää leikataan pois leikkurilla ja sen jälkeen, kun leikkattu pala on jätetty itsekseen huoneeseen olosuhteisiin 25 °C ja RH 65 % yhdeksi tunniksi, pala otetaan ulos huoneesta ja mitataan palan täydellisten kierteiden lukumäärä paljaalla silmällä. Tulos esitetään kulmana (°).

Kalvon läheisen adheesion aste lihaan	<u>Symboli</u>	<u>Adheesiotila</u>
	0	huomattava nesteen erittyminen kalvon ja lihan välissä
	1	ei adheesiota lihaan (lihaneste kalvon pinnalla)
	2	ei adheesiota lihaan (ei lihanestettä kalvopinnalla)
	3	10 % kalvon pinta-alasta tarttunut lihaan
	4	25 % kalvon pinta-alasta tarttunut lihaan
	5	50 % kalvon pinta-alasta tarttunut lihaan
	6	75 % kalvon pinta-alasta tarttunut lihaan
	7	lähes kaikki kalvon pinta-ala tarttunut lihaan
	8	kalvon koko pinta-ala tarttunut lihaan ja suuri määrä lihaa jää kalvoon, kun kalvo kuoritaan pois

Pakatun tuotteen  
ulkonäkö

Noin 6 kg:n makkaralihaa täyttämisen jälkeen tavanomaisella menetelmällä kalvopakkaukseen, jonka taitettu leveys on 230 mm, pakattu tuote saatetaan lämpökäsittelyyn 2 tunniksi 80 °C:ssa riippuvassa tilassa. Sen jälkeen pakattu tuote säilötään yhdeksi päiväksi jääkaappiin 5 °C:ssa ja kalvopakkauksen ulkopinnan ryppyjen määrä ja kalvopakkauksen ulkomitan muutoksen määrä havainnoidaan ja arvostellaan.

Symboli

Ulkonäkö

- |   |   |
|---|---|
| G | ei ryppyjä eikä ulkomitan muutosta makkaran päällä, keskellä ja pohjassa                                  |
| H | ryppyjä havaitaan osittain olkaosassa ja havaitaan ulkomitan muutos makkaran päällä, keskellä ja pohjassa |
| B | huomattava ryppyjen syntyminen ja ulkomitan muutos makkaran päällä, keskellä ja pohjassa.                 |

## ESIMERKKI 2:

Valmistettiin biaksiaalisesti venytetty viisikerroksinen kalvo samalla tavalla kuin esimerkissä 1 lukuun ottamatta toisen ja neljännen kerroksen liiman muutosta termoplastiseksi polyuretaaniksi (D). Saadun kalvon ominaisuudet mitattiin samoilla menetelmillä kuin esimerkissä 1 ja tulokset on esitetty taulukossa 2.

## Polymeeri (D)

Termoplastinen polyuretaanielastomeeri (adipaattipolyesterisarjan), valmistaja NIPPON ELASTORAN Co., Ltd. kauppanimellä PARAPREN® P22S

Pehmenemispiste: 105 °C

Tiheys: 1,21 g/cm<sup>3</sup>

## ESIMERKKI 3:

Valmistettiin biaksiaalisesti venytetty viisikerroskalvo samalla tavalla kuin esimerkissä 1 lukuun ottamatta ensimmäisen kerroksen polyamidina esimerkissä 1 käytetyn nailon 6-66:n muuttamista nailon 6-12:ksi (E) ja neljän suulakepuristimen käyttämistä kolmen sijasta. Saadun kalvon ominaisuudet mitattiin samoilla menetelmillä kuin esimerkissä 1 ja tulokset on esitetty myös taulukossa 2.

## Polymeeri (E):

Nailon 6-12, valmistaja Emus Co., Ltd. symbolilla CAE6

Sulamispiste: 125,7 °C

Lasisiirtymäpiste: 27 °C

Sulaviskositeetti:  $2,0 \times 10^{14}$  poisia (160 °C)



## VERTAILUESIMERKKI 1:

Valmistettiin biaksiaalisesti venytetty viisikerroskalvo samalla tavalla kuin esimerkissä 1 lukuun ottamatta viidennen kerroksen polymeerin vaihtamista seuraavaan polymeeriin (F), sulkematta talkin vesisuspensiota sisään puristustelaparin (4 ja 5) välissä, biaksiaalisesti venyttämällä kalvo 75 °C:n vesihauteessa ja rullaamalla venytetty kalvo suorittamatta lämpökäsittelyä. Saadun kalvon ominaisuudet mitattiin samoilla menetelmillä kuin esimerkissä 1 ja tulokset on esitetty myös taulukossa 2.

## Polymeeri (F):

Matalatiheysinen polyetyyleeni

Sulaindeksi: 1,22 g/10 min

Tiheys : 0,92 g/cm<sup>3</sup>

Tässä tapauksessa kalvon leikatun pään kiertyminen oli huomattavaa, ja kalvon mittojen muuttuminen tapahtui ennen lihan täyttämistä kalvoon. Tällainen kalvon mittojen muutos aiheutti "crip"-pakattujen tuotteiden dimensionaalisen säännöttömyyden.

Edelleen kalvossa havaittiin ryppyjä ja ulkomuodon muutoksia.

Kukin esimerkeissä 1...3 saaduista keksinnön mukaisista laminaattikalvoista oli selvästi parempi kuin vertailuesimerkissä 1 saatu kalvo.

## VERTAILUESIMERKIT 2 JA 3:

Vertailuesimerkkeinä on myös esitetty taulukossa 2 kaupallistettujen ja edustavien yksikerroskalvopakkausten ominaisuuksia.

Taulukko 2

		Esimerkki			Vertailuesimerkki		
		1	2	3	1	2	3
Kunkin kerroksen rakenne (paksuus mikrometreinä)	Ensimmäinen kerros	C (10)	C (10)	E (10)	C (20)		
	Toinen kerros	B (3,5)	D (3,5)	B (3,5)	B (3,5)	Yksi kerros poly-meeria A	Yksi kerros nailon 6:tta
	Kolmas kerros	A (8)	A (8)	A (8)	A (8)		
	Neljäs kerros	B (3,5)	D (3,5)	B (3,5)	B (3,5)	(40)	(55)
	Viides kerros	C (20)	C (20)	C (20)	F (10)		
Vesihauteen lämpötila (°C)		80	80	80	75		
Venytettävyyys		Hyvä	Hyvä	Hyvä	Hyvä	-	-
Sisäkerroksen adheesio (g/20 mm)		850	800	850	800	-	-
Kutistumisnopeus (%) L/T		15/12	16/11	17/15	23/20	20/15	13/10
Sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle (cm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> d atm)		40	40	40	50	35	70
Sulkuominaisuus vesihöyrylle (g/m <sup>2</sup> d)		8	8	8	6	8	50
Kylmänkestävyys, reikien lukumäärä		0	0	0	0	4	0
Virumissuhde (%), L/T		12/9	12/9	13/10	25/18	28/20	7/5
Viivästyneen muodonpalautumisen suhde (%), L/T		0,5/0,5	1,0/1,0	0,5/0,5	7,0/7,0	4,0/4,0	0,5/0,5
Kiertymisaste (°)		10	10	10	360	10	0
Kalvon läheisen adheesion aste lihaan		7	7	7	7	4	7
Pakatum tuotteen ulkonäkö		G	G	G	F	F	F
Huomioita					Huomattavia ryppyjä olkaosassa		Huomattava sisällön painohäviö

Kuten edellä olevista tuloksista, mukaan lukien taulukossa 2 esitetyt nähdään, keksinnön mukaisen kalvon paremmuus kalvona elintarvikkeiden pakkaamiseen on selvä.

## Patenttivaatimukset

1. Biaksiaalisesti venytetty lämpökutistettava laminaattikalvo, joka käsittää vinylideenikloridikopolymeerisydänkerroksen, kaksi polyamidipintakerrosta ja liimakerroksen kummankin pintakerroksen sekä sydänkerroksen välissä, t u n n e t t u siitä, että kalvolla on kutistumissuhde, joka on vähintään 10% sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan sen jälkeen, kun mainittua kalvoa on pidetty 3 sekuntia ympäristössä, jonka lämpötila on 90 °C, viivästyneen muodonpalautumisen suhde, joka on korkeintaan 2% huoneenlämpötilassa, ja virumissuhde, joka on korkeintaan 20% mainitun kalvon upottamisen jälkeen 10 sekunniksi 80 °C lämpimään veteen kuormalla 1 kg/mm<sup>2</sup>, mainitun liiman ollessa termoplastista polyuretaania.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo, t u n n e t t u siitä, että mainitut polyamidikerrokset sisältävät seosta, jossa on vähintään 50 paino-% polyamidia sekä etyleenisarjan polymeeriä tai vinyylialkoholisarjan polymeeriä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo, t u n n e t t u siitä, että mainitun sydänkerroksen paksuus on 3...30 µm, kummankin mainituista kahdesta pintakerroksesta paksuus on 5...50 µm ja mainitun liimakerroksen paksuus on vähintään 1 µm ja alle 5 µm.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo, t u n n e t t u siitä, että samaa polyamidia käytetään mainitun kalvon ulko- ja sisäpintakerroksissa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo, t u n n e t t u siitä, että mainitun kalvon ulkopintakerroksessa käytetty polyamidi ja mainitun kalvon sisäpintakerroksessa käytetty polyamidi eroavat toisistaan.

6. Menetelmä biaksiaalisesti venytetyn lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi, joka kalvo osoittaa kutistumissuhdetta, joka on vähintään 10 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan, kun kalvoa on pidetty 3 sekuntia 90 °C:n ympäristössä, viivästyneen muodonpalautumisen suhdetta, joka on korkeintaan 2% sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan huoneenlämpötilassa, ja virumissuhdetta, joka on korkeintaan 20% mainitun kalvon upottamisen jälkeen 10 sekunniksi 80 °C lämpimään veteen kuormalla 1 kg/mm<sup>2</sup>, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää vaiheet, jossa koekstrudoidaan vinylideenikloridikopolymeeriä sydänkerroksena, polyamidia kahtena pintakerroksena ja modifioitua kopolymeeriä, joka on saatu oksastamalla etyleenin ja vinyylkarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydyttymättömän karboksyylihapon tai sen happoanhydridin kanssa, polymeerimateriaalia, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeeri metalliyhdisteellä, tai termoplastista polyuretaania liimakerroksena kummankin mainituista kahdesta pintakerroksesta ja mainitun sydänkerroksen välissä, näin koekstrudoitu kalvo jäädytetään nopeasti lämpötilaan, joka on korkeintaan 30 °C alempi kuin pintakerrospolyamidien lasisiirtymäpiste tai sen pintakerrospolyamidin lasisiirtymäpiste, joka on alempi, siten saaden mainittu vinylideenikloridikopolymeeri amorfiseksi, minkä jälkeen kalvo upotetaan 2...10 sekunniksi veteen, jonka lämpötila on 60...100 °C, kalvoa venytetään biaksiaalisesti lämpötilassa 60...100 °C molempien polyamidipintakerrosten sisältäessä 1...5 paino-% vettä, ja venytetty kalvo saatetaan lämpökäsittelyyn vähintään 2 sekunniksi lämpötilassa 70...100 °C ulkopintakerroksen polyamidin sisältäessä vettä 2...7 paino-%, siten saaden kalvon kutistumaan 1...15% sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu biaksiaalinen venyttäminen suoritetaan siten, että venytyssuhde on 1,5...4ertainen pituussuuntaan ja 1,5...5ertainen leveyssuuntaan.

## Patentkrav

1. Biaxialt sträckt, i värme krympande laminatfilm som omfattar ett kärnlager av en sampolymer av vinylidenklorid, två ytlager av polyamid och ett limlager mellan vardera ytlagren och kärnlagret, k ä n n e t e c k n a d av att filmen har ett krympförhållande om minst 10% såväl på längden som på bredden efter att ha hållits i 3 sekunder i en atmosfär om 90°C, ett förhållande för fördröjd formåtertagning vid rumstemperatur om högst 2%, och ett krypningsförhållande om högst 20% efter sänkning av filmen för 10 sekunder i varmt vatten vid 80°C under en tyngd om 1 kg/mm<sup>2</sup>, och att limmet är termoplastiskt polyuretan.

2. En i värme krympande laminatfilm enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att polyamidlagren innehåller en blandning av minst 50 vikt-% polyamid och en polymer ur etylen-serien eller en polymer ur vinylalkoholserien.

3. En i värme krympande laminatfilm enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att kärnlagrets tjocklek är 3...30 µm, vardera ytlagrens tjocklek är 5...50 µm och limlagrets tjocklek är minst 1 µm och mindre än 5 µm.

4. En i värme krympande laminatfilm enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att samma polyamid använts i filmens yttre och inre ytlager.

5. En i värme krympande laminatfilm enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d av att polyamiden som använts i filmens yttre ytlager skiljer sig från polyamiden som använts i filmens inre ytlager.

6. Förfarande för framställning av en biaxialt sträckt, i värme krympande laminatfilm med ett krympförhållande om minst 10% såväl på längden som på bredden efter att ha hållits i 3 sekunder i en atmosfär om 90°C, ett förhållande för fördröjd

formätertagning om högst 2% såväl på längden som på bredden vid rumstemperatur, och ett krypningsförhållande om högst 20% efter sänkning av filmen för 10 sekunder i varmt vatten vid 80°C under en tyngd om 1 kg/mm<sup>2</sup>, k ä n n e t e c k n a t av att man samextruderar en sampolymer av vinylidenklorid som kärnlager, en polyamid som två ytlager och en modifierad sampolymer, som erhållits genom att ympa en sampolymer av etylen och ett vinylkarboxylat eller en akrylester med en etyleniskt omättad karboxylsyra eller en syraanhydrid därav, ett polymermaterial som erhållits genom neutralisation av nämnda sampolymer med en metallisk förening eller ett termoplastiskt polyuretan, som ett limlager mellan vart och ett av de nämnda två ytlagren och kärnlagret, kyler den samextruderade filmen hastigt till en temperatur som är under, men inte mer än 30 °C under andra gradens transitionspunkten för polyamidytlagren eller för det polyamidytlager, vars andra gradens transitionspunkt är lägre, gör lagret av vinylidenkloridsampolymer amorft, varefter man sänker det för 2...10 sekunder i varmt vatten med en temperatur om 60...100 °C, sträcker filmen biaxialt vid en temperatur mellan 60 och 100 °C, då vardera polyamidytlagren innehåller 1...5 vikt-% vatten, och värmebehandlar den sträckta filmen i mer än två sekunder vid 70...100 °C, då det yttre polyamidytlagret innehåller 2...7 vikt-% vatten, och därmed krymper filmen 1...15 % både på längden och på bredden.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t av att nämnda biaxiala sträckning utförs så, att sträckningsförhållandet är 1,5...4 gånger på längden och 1,5...5 gånger på bredden.





Fig. 1



